

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F000006	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/06126	国際出願日 (日.月.年) 16.07.01	優先日 (日.月.年) 17.07.00
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 5 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～6に記載された発明は、一般式(A)で表される染料を含むインクジェット記録用水系インクの発明であるのに対し、請求の範囲7～14に記載された発明は、一般式(C)で表される染料の製造方法、該製造方法で製造された染料を含むインクジェット記録用水系インクの発明である。そして、請求の範囲1～6に記載された発明は、請求の範囲7～14に記載された染料の製造方法と無関係であるし、一般式(C)は一般式(A)よりも多くの染料を包含するものであり、染料が共通しているともいえないので、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。  
したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は2である。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

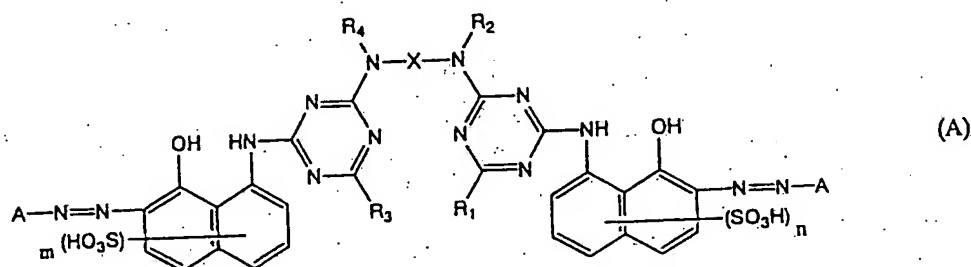
追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

色素および水性媒体を主成分として含有する水性インクにおいて、色素として一般式 (A) で表される染料またはその塩を少なくとも一種含有してなるインクジェット記録用水系インク。



[式中、 $R_1$ 、 $R_3$ は水素原子、ハロゲン原子等を示し、 $R_2$ 、 $R_4$ は水素原子、アルキル基等を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基を示し、 $X$ は2価の連結基を表し、 $m$ 、 $n$ は1~4である]

一般式 (A) で表される染料は、その染料の水溶液をpH9以上に調整して生じる不溶物を除去することが好ましい。プリンターヘッドの目詰まりがなく、高品位で滲みのない画像形成が可能となる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C09D11/00, C09B67/10, C09B67/48, C09B67/54,  
C09B33/10, C09B62/09

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C09D11/00, C09B67/10, C09B67/48, C09B67/54,  
C09B33/10, C09B62/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 94/16021 A1 (ZENECA LIMITED), 21. July 1994 (21.07.94), Claims, Examples	1-4, 7, 10-12, 14
Y	& JP 8-505889 A & US 5473053 A & EP 679173 A1	7-14
X	WO 00/15723 A2 (AVECIA LIMITED), 23. Mar. 2000 (23.03.00), Claims, Examples & EP 1114106 A2	1, 7, 10, 14 7-14
Y		
X	EP 325041 A2 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC), 26. July 1989 (26.07.89), Claims, Examples & JP 2-8255 A & US 4908062 A	1-6 7-14
Y		

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 01

国際調査報告の発送日

23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
松本 直子



4V

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X Y	US 5843217 A (Minolta Co., Ltd.), 1. Dec. 1998 (01. 12. 98), Claims, Examples & JP 10-114880 A	1-3 7-11, 14
X Y	JP 2000-178463 A (三菱化学株式会社), 27. 6月. 2000 (27. 06. 00), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 7-10, 14
X Y	JP 10-176129 A (日本化薬株式会社), 30. 6月. 1998 (30. 06. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3 7-11, 14
X Y	EP 953613 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 3. Nov. 1999 (03. 11. 99), Claims & JP 2000-186242 A	1, 3 7-11, 14
X Y	JP 6-191138 A (キャノン株式会社), 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3 7-11, 14
Y	JP 60-177081 A (三菱化成工業株式会社), 11. 9月. 1985 (11. 09. 85), 特許請求の範囲、第 2 頁左下欄	8-14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT COOPERATION TREATY

WO 02/06409  
PCT/JP01/06126

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:  
NAEMURA, Shinichi  
Toko Bldg. 5F, 5-36, Kinko-cho,  
Kanagawa-ku  
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0056  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 24 January 2002 (24.01.02)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference F000006			
International application No. PCT/JP01/06126	International filing date (day/month/year) 16 July 2001 (16.07.01)	Priority date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:  
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 24 January 2002 (24.01.02) under No. WO 02/06409

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.91.11
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NAEMURA, Shinichi  
Toko Bldg. 5F, 5-36, Kinko-cho,  
Kanagawa-ku  
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0056  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 09 October 2001 (09.10.01)	
Applicant's or agent's file reference F000006	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/06126	International filing date (day/month/year) 16 July 2001 (16.07.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 July 2000 (17.07.00)	2000-216066	JP	31 Augu 2001 (31.08.01)
02 Nove 2000 (02.11.00)	2000-335427	JP	31 Augu 2001 (31.08.01)

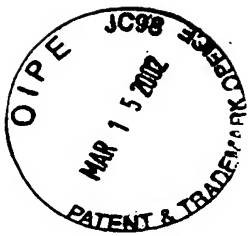
The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Magda BOUACHA

Telephone No. (41-22) 338.83.38



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/06409 A1

(51) 国際特許分類: C09D 11/00,  
C09B 67/10, 67/48, 67/54, 33/10, 62/09

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06126

(22) 国際出願日: 2001 年 7 月 16 日 (16.07.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-216066 2000 年 7 月 17 日 (17.07.2000) JP  
特願2000-335427 2000 年 11 月 2 日 (02.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

浅牟田町30番地 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 藤井謙一 (FUJII, Kenichi) [JP/JP]. 高後 修 (KOHGO, Osamu) [JP/JP]. 成瀬 洋 (NARUSE, Hiroshi) [JP/JP]. 三沢伝美 (MISAWA, Tsutami) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 苗村新一 (NAEMURA, Shinichi); 〒221-0056 神奈川県横浜市神奈川区金港町5番地ノ36 東興ビル 5階 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

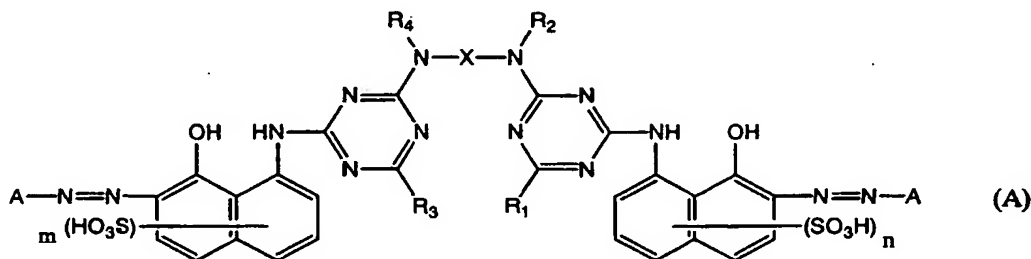
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松崎頼明 (MAT-SUZAKI, Yoriaki) [JP/JP]; 〒836-8610 福岡県大牟田市

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-BASE INK AND PROCESS FOR PRODUCTION OF DYES

(54) 発明の名称: 水系インク及び染料の製造方法

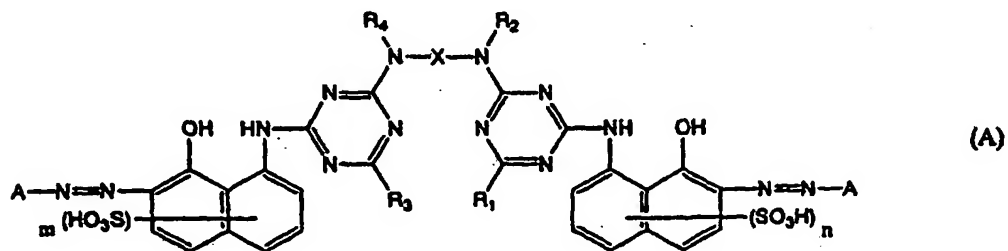


(57) Abstract: A water-base jet printing ink comprising a coloring matter and an aqueous medium as the main components, wherein at least one member selected from among dyes of the general formula (A) and salts thereof is contained as the coloring matter (A) [wherein R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> are each hydrogen, halogeno, or the like; R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> are each hydrogen, alkyl, or the like; A is phenyl or naphthyl; X is a divalent connecting group; and m and n are each 1 to 4]. It is preferable that a dye represented by the general formula (A) be freed from insolubles by adjusting the pH of an aqueous solution of the dye to 9 or above. The ink does not clog a printer head and enables the formation of high-quality and bleeding-free images.



## (57) 要約:

色素および水性媒体を主成分として含有する水性インクにおいて、色素として一般式（A）で表される染料またはその塩を少なくとも一種含有してなるインクジェット記録用水系インク。



〔式中、 $R_1$ 、 $R_3$ は水素原子、ハロゲン原子等を示し、 $R_2$ 、 $R_4$ は水素原子、アルキル基等を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基を示し、 $X$ は2価の連結基を表し、 $m$ 、 $n$ は1～4である〕

一般式（A）で表される染料は、その染料の水溶液をpH9以上に調整して生じる不溶物を除去することが好ましい。プリンターヘッドの目詰まりがなく、高品位で滲みのない画像形成が可能となる。



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年1 月24 日 (24.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/06409 A1

(51) 国際特許分類: C09D 11/00,  
C09B 67/10, 67/48, 67/54, 33/10, 62/09

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06126

(22) 国際出願日: 2001 年7 月16 日 (16.07.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-216066 2000 年7 月17 日 (17.07.2000) JP  
特願2000-335427 2000 年11 月2 日 (02.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

浅牟田町30番地 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 藤井謙一 (FUJII, Kenichi) [JP/JP]. 高後 修 (KOHGO, Osamu) [JP/JP]. 成瀬 洋 (NARUSE, Hiroshi) [JP/JP]. 三沢伝美 (MISAWA, Tsutami) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 苗村新一 (NAEMURA, Shinichi); 〒221-0056 神奈川県横浜市神奈川区金港町5番地ノ36 東興ビル5階 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

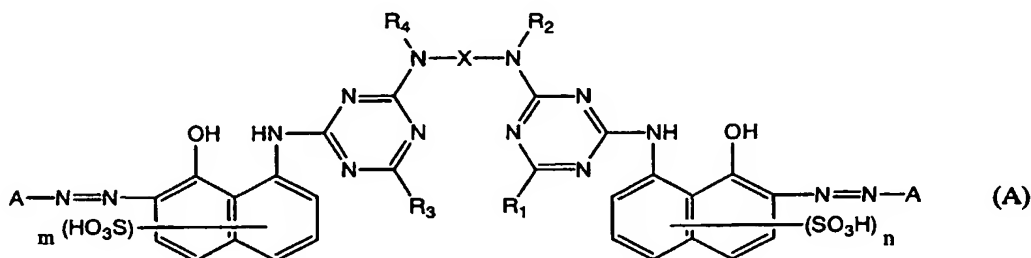
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松崎頼明 (MAT-SUZAKI, Yoriaki) [JP/JP]; 〒836-8610 福岡県大牟田市

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-BASE INK AND PROCESS FOR PRODUCTION OF DYES

(54) 発明の名称: 水系インク及び染料の製造方法



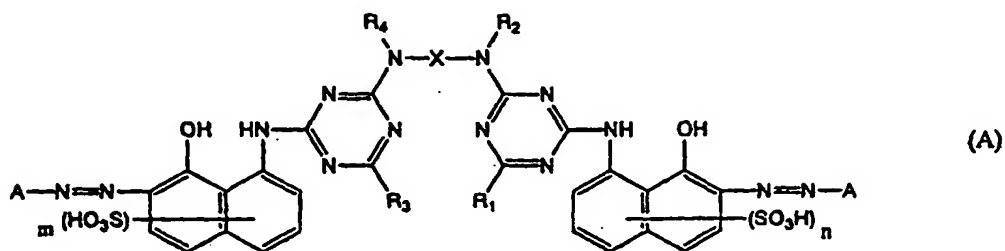
(57) Abstract: A water-base jet printing ink comprising a coloring matter and an aqueous medium as the main components, wherein at least one member selected from among dyes of the general formula (A) and salts thereof is contained as the coloring matter (A) [wherein R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> are each hydrogen, halogeno, or the like; R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> are each hydrogen, alkyl, or the like; A is phenyl or naphthyl; X is a divalent connecting group; and m and n are each 1 to 4]. It is preferable that a dye represented by the general formula (A) be freed from insolubles by adjusting the pH of an aqueous solution of the dye to 9 or above. The ink does not clog a printer head and enables the formation of high-quality and bleeding-free images.

[続葉有]



(57) 要約:

色素および水性媒体を主成分として含有する水性インクにおいて、色素として一般式（A）で表される染料またはその塩を少なくとも一種含有してなるインクジェット記録用水系インク。



〔式中、 $R_1$ 、 $R_3$ は水素原子、ハロゲン原子等を示し、 $R_2$ 、 $R_4$ は水素原子、アルキル基等を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基を示し、 $X$ は2価の連結基を表し、 $m$ 、 $n$ は1～4である〕

一般式（A）で表される染料は、その染料の水溶液をpH9以上に調整して生じる不溶物を除去することが好ましい。プリンターヘッドの目詰まりがなく、高品位で滲みのない画像形成が可能となる。

# 明 細 書

## 水系インク及び染料の製造方法

### 5 技術分野

本発明は、染料を含有する水系インク、特にインクジェット記録方式に好適な水系インクおよび染料の簡便な製造方法に関する。

### 10 技術背景

筆記用具またはインクジェット記録方式の記録用に用いられている水系インクには、基本的に染料、水及び有機溶剤から構成されるが、臭気、人体及び周辺環境への安全性の配慮から、水を主溶剤とする水系インクの需要が強く水溶性の酸性染料、  
15 及び直接性染料等が実用化されている。これに関して染料及び水系インクには様々な特性が要求されている。

特に、インクジェット記録方式の記録液に用いられる水系インクには、以下に示す様々な要求特性が挙げられるが、全てを満足できるまでには至っていないのが現状である。

20 (1) インクの粘度、表面張力、比電導度、密度、pH等の物性値が適当であること。

(2) インクの長期保存安定性が良好であること。

(3) 溶解成分の溶解安定性が高く、ノズルを目詰まりさせないこと。

25 (4) 被記録材での速乾性が良好であること。

(5) 記録画像が鮮明性であり、滲みがなく、耐光性、耐水性、

耐湿性が良好であること。

以上のように、特にインクジェット記録方式に用いられるインクの諸特性においては、染料固有の特性に影響されるところが大きく、これら諸条件を満たす染料及び水系インクの創出が  
5 極めて重要である。

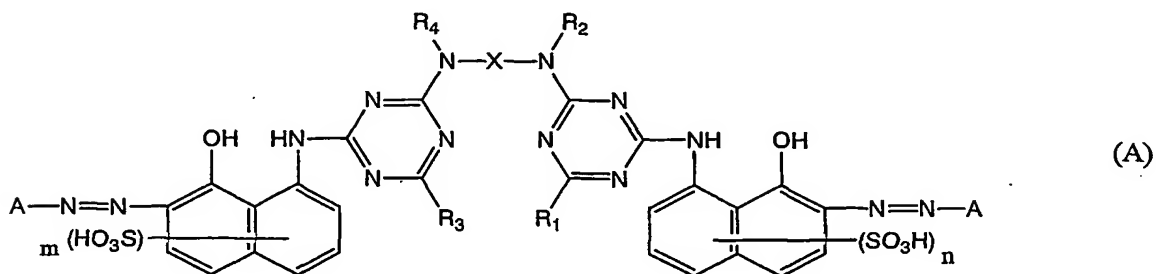
### 発明の開示

本発明の目的は、高画像品位で滲みがなく、かつ保存安定性、耐光性、耐湿性、吐出安定性に優れたインクジェット記録方式  
10 の記録液として有用な水系インクを提供することである。

本発明者らは、これら課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

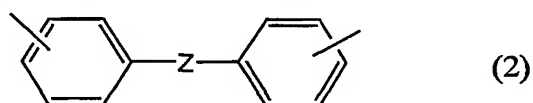
すなわち、本発明は、

(1) 色素および水性媒体を主成分として含有する水性インク  
15 において、色素として一般式(A)で表される染料またはその塩を少なくとも一種含有してなるインクジェット記録用水系インク。

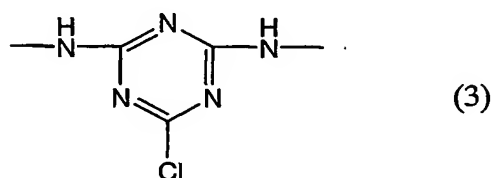


〔式中、 $R_1$ 、 $R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、または  
20 はハロゲン原子を示し、 $R_2$ 、 $R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよいアラルキル基を示し、A

- はフェニル基またはナフチル基（該フェニル基またはナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）を示し、Xはアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、または一般式（2）



（式中、Zは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCSNH}-$ 、または式（3）



- を表す）で表される2価の連結基（これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、またはスルホン酸基で置換されていてもよい）を表わし、また、m、nはそれぞれ独立に1～4の整数を示す。）

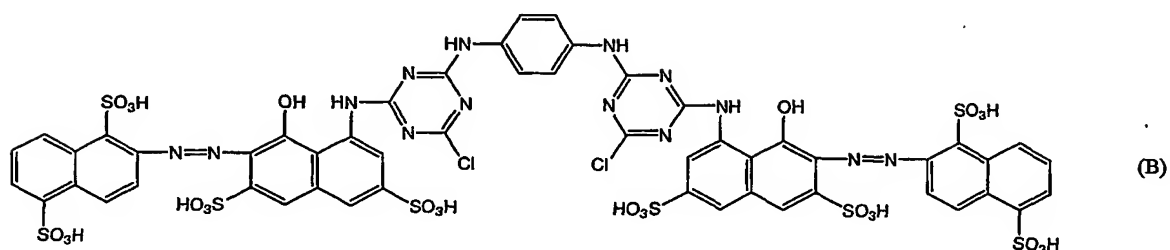
- （2）一般式（A）において、 $R_1$ 、 $R_3$ のうちの少なくとも一つがハロゲン原子である（1）記載のインクジェット記録用水系インク、

（3）一般式（A）において、Xが置換されていてもよいフェニレン基である（1）または（2）記載のインクジェット記録用水系インク、

- （4）一般式（A）において、Aがナフチル基（該ナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよい

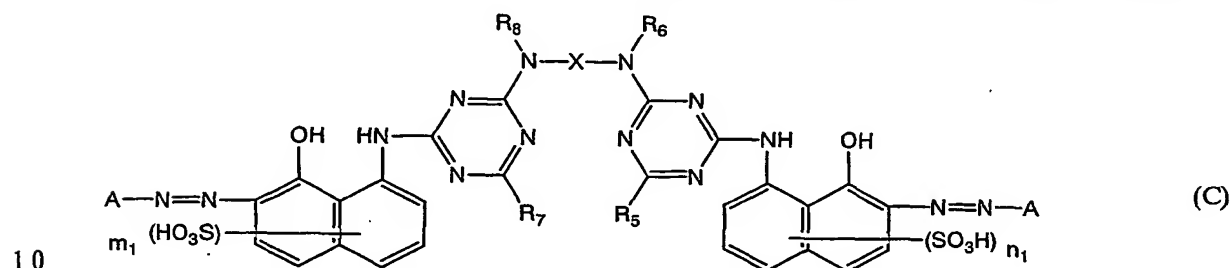
アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい)である(1)～(3)のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク、

5 (5) 染料が、式(B)



で表される染料またはその塩である(1) 記載のインクジェット記録用水系インク、

(6) 染料が、(5) 記載の式(B) およびその他一般式(C)



10

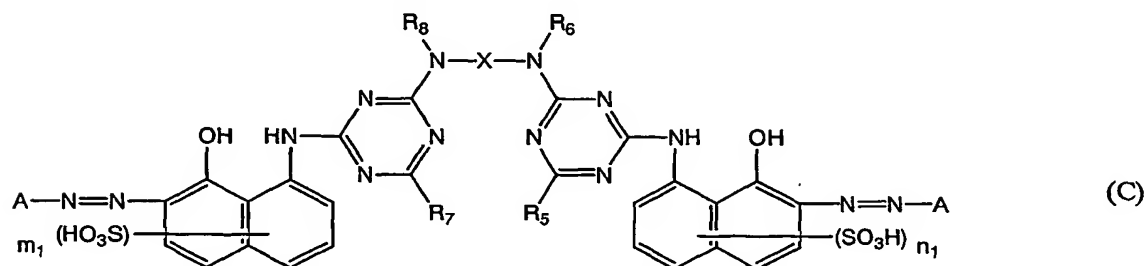
〔式中、 $R_5$ 、 $R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_6$ 、 $R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、またはアラルキル基を示し、Aはフェニル基またはナフチル基(該フェニル基またはナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい)

15

20

を示し、Xは2価の連結基を示し、また、 $m_1$ 、 $n_1$ はそれぞれ独立に1～4の整数を示す。〕で表される染料またはその塩の少なくとも1種を含有するインクジェット記録用水系インク、

(7) 一般式(C)で表される染料またはその塩を水に溶解し、その水溶液のpHを9以上に調整して生成する不溶物を除去することを特徴とする染料の製造方法、



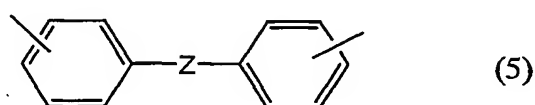
〔式中、 $R_5$ 、 $R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_6$ 、 $R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、またはアルキル基を示し、Aはフェニル基またはナフチル基（該フェニル基またはナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）を示し、Xは2価の連結基を示し、また、 $m_1$ 、 $n_1$ はそれぞれ独立に1～4の整数を示す。〕

(8) (7) 記載の一般式(C)で表される染料またはその塩を水に溶解させて水溶液とした後に、水溶性有機溶剤と混合して染料を結晶化させることを特徴とする染料の製造方法、

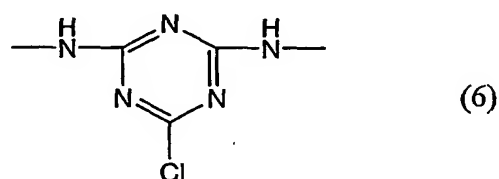
(9) (7) 記載の一般式(C)で表される染料またはその塩

を水に溶解し、その水溶液のpHを9以上に調整して生成する不溶物を除去した水溶液を、水溶性有機溶剤と混合して染料を結晶化させることを特徴とする染料の製造方法、

(10) 一般式(C)において、Xが、アルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、または一般式(5)



[式中、Zは酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCSNH-$ 、 $-CH=CH-$ 、または式(6)



を表す。)で表される2価の連結基(これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、またはスルホン酸基で置換されていてもよい)である(7)~(9)のいずれかに記載の染料の製造方法、

(11) 一般式(C)において、Xが置換されていてもよいフェニレン基である(7)~(9)のいずれかに記載の染料の製造方法、

(12) 一般式(C)において、Aがナフチル基(該ナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい)である(7)~(9)のいずれかに記載の染料の製造方法、

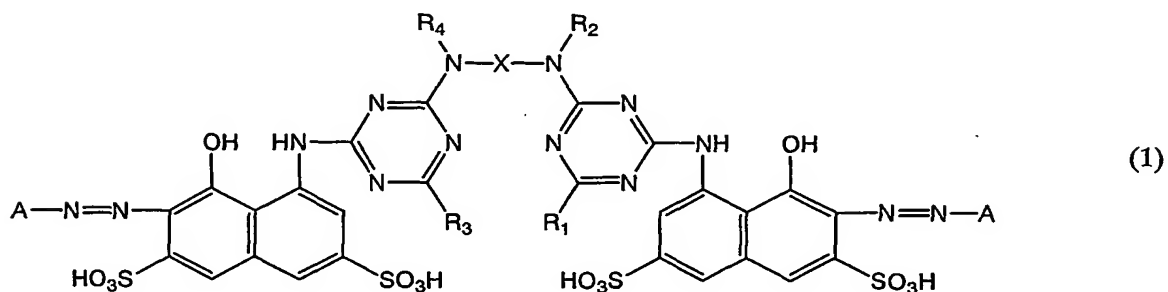


(13) 染料が、前記の式(B)である(7)～(9)のいずれかに記載の染料の製造方法、

(14) (7)～(13)のいずれかに記載の染料の製造方法により製造された染料を少なくとも一種含有することを特徴とするインクジェット記録用水系インク、  
 5 に関する。

発明を実施するための最良の形態

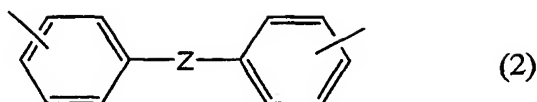
本発明のインクジェット記録用水系インクに含有される染料  
 10 は、前記一般式(A)で表わされ、好ましくは一般式(1)



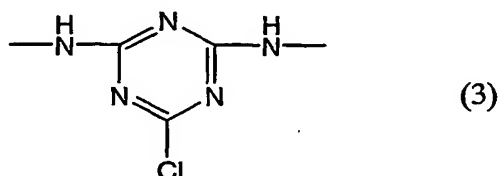
〔式中、 $R_1$ 、 $R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_2$ 、 $R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよいアラルキル基を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基（該フェニル基またはナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）を示し、 $X$ はアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、または一般式(2)

15

20



(式中、Z は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCSNH}-$ 、または式 (3))



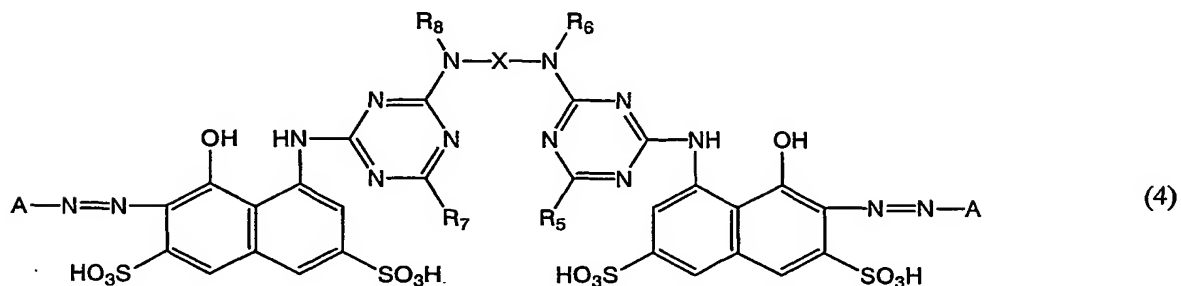
を表す。) で表される 2 価の連結基 (これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、またはスルホン酸基で置換されていてもよい) を表わす。) で表される染料またはその塩である。

これらの一般式 (A) 及び一般式 (1) において、 $R_1$  と  $R_3$  はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_2$  と  $R_4$  はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基を示し、A はフェニル基またはナフチル基 (ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい) を示し、X は置換されていてもよいアルキレン基、置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいキシリレン基、置換されていてもよいナフチレン基、あるいは一般式 (2) で表される 2 価の連結基 (これらの連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、またはスルホン酸基で置換されていてもよい) 等が挙げられる。

一般式（２）で表される２価の連結基において、Ｚは－ＣＯ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＳＮＨ－、または式（３）を表す。

また、一般式（Ａ）において、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ独立して１～４の整数を示し、互いに同一でも異なっても良い。好ましくは、それぞれ独立して２～３の整数である。中でも、一般式（１）で表わされる、 $m$ および $n$ ともに２である染料またはその塩が好ましい。

本発明の水系インクに含有される一般式（Ｃ）で表される染料、および好ましくは、一般式（４）；



〔式中、 $R_5$ 、 $R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_6$ 、 $R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、またはアルキル基を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基（該フェニル基またはナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）を示し、 $X$ は２価の連結基を示す。〕

で表される染料またはその塩において、

$R_5$ と $R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_6$ と $R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、またはアラルキル基を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基（ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）を示し、 $X$ は2価の連結基を示す。 $X$ としては、置換されていてもよいアルキレン基、置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいキシリレン基、置換されていてもよいナフチレン基、あるいは一般式（5）で表される2価の連結基（これらの連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、またはスルホン酸基で置換されていてもよい）等が挙げられる。一般式（5）で表される2価の連結基において、 $Z$ は $-NHCONH-$ 、 $-NHCSNH-$ 、または式（6）で表わされる連結基を表す。

上記の一般式（A）、一般式（1）、一般式（C）、一般式（4）および2価の連結基において、

ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

また、カルボキシル基、スルホン酸基は、遊離基または塩の形であっても良い。塩としてはアルカリ金属またはアミン等との塩であるカルボン酸塩基、アルカリ金属またはアミン等との塩であるスルホン酸塩基が挙げられ、塩としては、特に限定さ

れるものではないが、例えば、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、第一アミン、第二アミン、第三アミン等の有機アミン塩等が挙げられる。

置換されていてもよいアルキル基としては、特に限定されるものではないが、総炭素数 20 以下、好ましくは 15 以下、より具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-  
5 *n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*t*e*r*t-ブチル基等のアルキル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

10 置換されていてもよいアルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、総炭素数 20 以下、好ましくは 15 以下、より具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-  
*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*s*o*-ブトキシ基、*t*e*r*t-ブトキシ基等が挙げられる。

15 置換されていてもよいアラルキル基としては、特に限定されるものではないが、総炭素数 20 以下、好ましくは 15 以下、より具体的には、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

置換されていてもよいアリール基としては、特に限定されるものではないが、総炭素数 20 以下、好ましくは 15 以下、より具体的には、無置換のフェニル基、クロロフェニル基、プロ  
20 モフェニル基、フルオロフェニル基等のハロゲン原子で置換されたフェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の少なくとも一個のアルキル基で置換されたフェニル基、ト  
25 リフルオルメチル基等のハロゲノアルキル基で置換されたフェニル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基等

の少なくとも一個で置換されたフェニル基等が挙げられる。

カルボン酸エステル基としては、特に限定されるものではないが、総炭素数 20 以下、好ましくは 15 以下、より具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

カルボン酸アミド基としては、特に限定されるものではないが、総炭素数 20 以下、好ましくは 15 以下、より具体的には、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基、ジエタノールアミノカルボニル基等のアルキルアミノカルボニル基が挙げられる。

スルホン酸アミド基としては、特に限定されるものではないが、総炭素数 20 以下、好ましくは 15 以下、より具体的には、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、ジエタノールアミノスルホニル基等のアルキルアミノスルホニル基が挙げられる。

置換されていてもよいアルキレン基としては、特に限定されるものではないが、総炭素数 20 以下、好ましくは 15 以下、より具体的には、 $-C_pH_{2p}-$  ( $p$  は 1 ~ 10 の整数を示す。) が挙げられ、これらはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基等で置換されていてもよい。

置換されていてもよいフェニレン基としては、特に限定されるものではないが、例えば、無置換のフェニレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のアルキル基またはハロゲン原子、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基等で置換されたフェニレン基等が挙げられる。

置換されていてもよいキシリレン基としては、特に限定されるものではないが、例えば、無置換のキシリレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のアルキル基またはハロゲン原子、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基等で置換されたキシリレン基等が挙げられる。

置換されていてもよいナフチレン基としては、特に限定されるものではないが、例えば、無置換のナフチレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のアルキル基またはハロゲン原子、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基等で置換されたナフチレン基等が挙げられる。なお、2価の連結基の結合位置は、特に限定されない。例えば、置換されてもよいフェニレン基およびキシリレン基では、o位、m位、p位のいずれであっても良く、置換されてもよいナフチレン基では、1, 5-位、2, 6-位などのいずれの位置であっても良い。

本発明で使用される一般式(A)、一般式(1)、一般式(C)および一般式(4)で表される染料は、いずれも、遊離酸または塩の形態のいずれでもよく、使用に際してもいずれの形態で使用されてもよい。塩としては、ナトリウム、カリウム、リチ

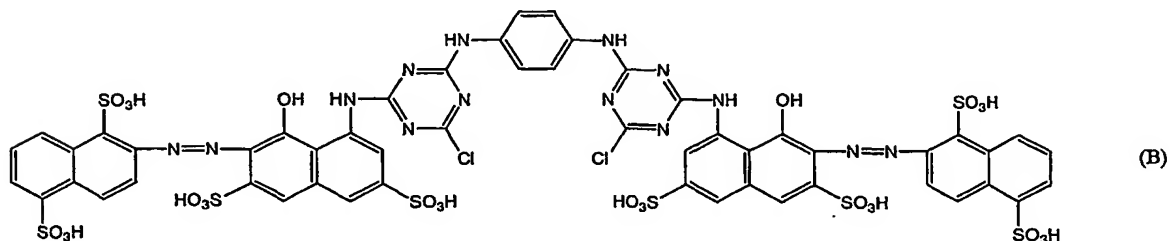
ウム等のアルカリ金属塩、アルキルまたはヒドロキシアルキルアンモニウムの塩、アンモニア、アルキルまたはヒドロキシアルキルアミン、カルボキシ置換アミン等の有機アミンの塩等が例示される。これらは単一の塩として用いられてもよく、ある  
5 いは複数の塩の混合した化合物として用いられてもよく、一部は遊離酸の形態のままであってもよい。また、必要に応じて、適宜、塩交換を行っても差し支えない。

本発明において用いられる一般式（A）で表わされる染料、および好ましい一般式（1）で表される染料としては、 $R_1$ 、  
10  $R_3$ のうち少なくとも一つがハロゲン原子であり、かつ、Xがアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、または一般式（2）で表される2価基（これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基で置換されていてもよい）であるもの  
15 である。更に好ましくは、 $R_1$ 、 $R_3$ がいずれもハロゲン原子であり、かつ、Xがフェニレン基（ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基で置換されていてもよい）であり、かつ、Aがナフチル基（該ナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換さ  
20 れていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）であるものである。 $R_1$ 、 $R_3$ がハロゲン原子であると耐湿性が向上する。なお、 $R_1$ 、 $R_3$ のハロゲン原子は、OH、Hなどに置換  
25 された形態で存在することもある。

本発明において用いられる一般式（C）で表わされる染料、



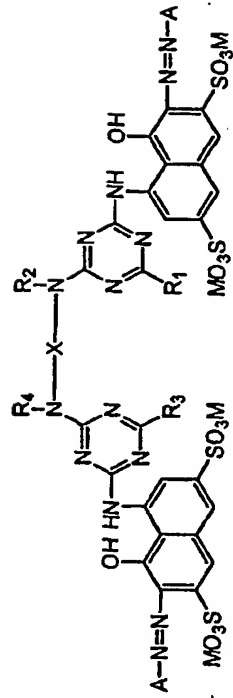
および好ましい一般式(4)で表される染料としては、 $R_5$ 、 $R_7$ のうち少なくとも一つがハロゲン原子であり、かつ、Xが置換されていてもよいアルキレン基、置換されていてもよいフェニレン基、キシリレン基、置換されていてもよいナフチレン基、または一般式(5)で表される2価の連結基(これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基で置換されていてもよい)であるものである。更に好ましくは、 $R_5$ 、 $R_7$ がいずれもハロゲン原子であり、かつ、Xが置換されていてもよいフェニレン基(ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基で置換されていてもよい)、より好ましくは無置換のフェニレン基であり、かつ、Aが置換されていてもよいナフチル基(該ナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい)、より好ましくはスルホン基を有するナフチル基、特に好ましくは式(B)：




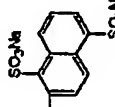
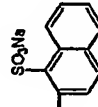
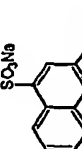
で表わされる染料である。なお、インクとして使用する時は、一般式(A)で表わされる染料は2種以上含有させてもよく、2種以上含有させる場合は、その一つとして、式(B)の染料を含有させる場合が特に好ましく、これを含む2種以上の染料

を混合することにより微妙な色調を作り出すことができ、高品位のインクジェット印刷ができる。

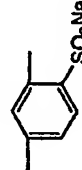
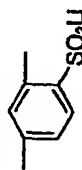
第1表に染料の具体例を示すが、何らこれらに限定されるものではない。



第1表

染料No.	構造式					
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	A	M
1	Cl	H	Cl	H		Li
2	Cl	H	Cl	H		Na
3	Cl	H	OH	H	↑	Na
4	Cl	H	OH	H		Na
5	Cl	H	NH <sub>2</sub>	H		Na

X



↑


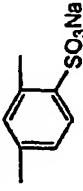
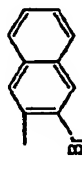

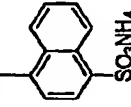
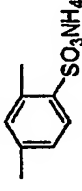

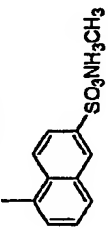
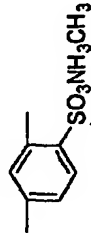
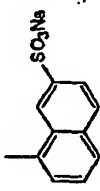
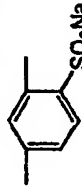
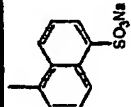
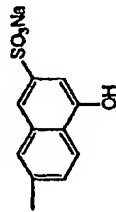
↑

↑

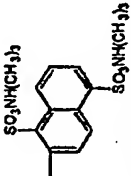

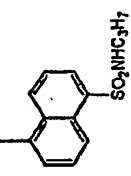
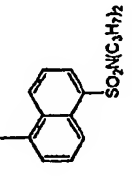
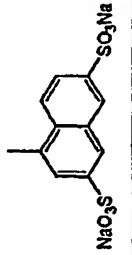
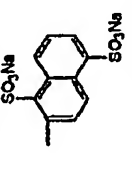
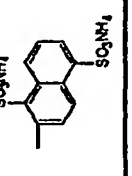
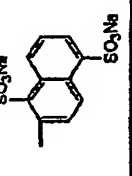
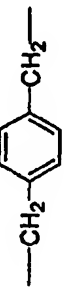
第1表 (つづき)

6	Cl	H	Cl	H		K	
7	Cl	H	Cl	H		NH <sub>4</sub>	
8	Cl	H	Cl	H		NH(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	
9	Cl	H	Cl	H		NH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub>	
10	Cl	H	Cl	H		Na	
11	OH	H	OH	H		Na	↑
12	OH	H	OH	H		NH <sub>4</sub>	

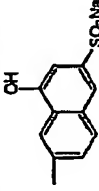

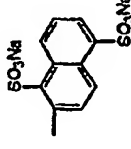
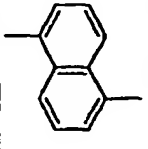
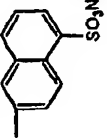

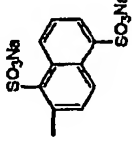
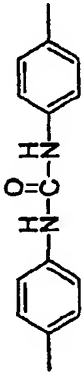
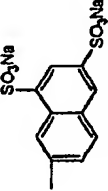
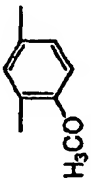
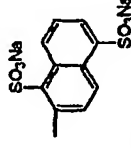
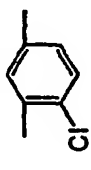

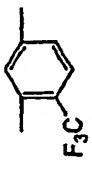
第1表 (つづき)

13	Cl	H	Cl	H	 <chem>CCOCc1ccc(S)cc1</chem>	Na	 <chem>[Na]OS(=O)c1ccc(*)cc1</chem>
14	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	H	 <chem>BrCc1ccc(S)cc1</chem>	Na	↑
15	Cl	 <chem>c1ccccc1CH2-</chem>	Cl	H	 <chem>NS(=O)(=O)c1ccc(S)cc1</chem>	NH <sub>4</sub>	 <chem>NS(=O)(=O)c1ccc(*)cc1</chem>
16	Cl	 <chem>c1ccccc1-</chem>	Cl	H	 <chem>CS(=O)(=O)c1ccc(S)cc1</chem>	NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	 <chem>CS(=O)(=O)c1ccc(*)cc1</chem>
17	Cl	CH <sub>3</sub>	OH	H	 <chem>[Na]OS(=O)c1ccc(S)cc1</chem>	Na	 <chem>[Na]OS(=O)c1ccc(*)cc1</chem>
18	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	 <chem>[Na]OS(=O)c1ccc(S)cc1</chem>	Na	↑
19	Cl	H	Cl	H	 <chem>[Na]OS(=O)c1ccc(S)cc1</chem>	Na	↑

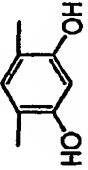

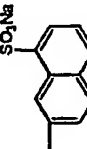
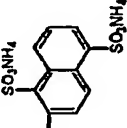
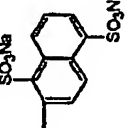
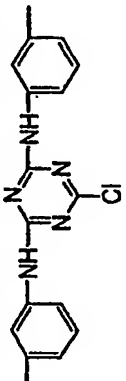
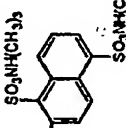
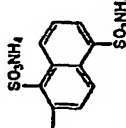
第1表 (つづき)

20	Cl	H	H	Cl	H		$\text{NH}(\text{CH}_3)_3$	
21	OH	H	OH	Cl	H		Na	↑
22	OH	H	OH	Cl	H		$\text{NH}_4$	↑
23	Cl	H	H	Cl	H		Na	↑
24	Cl	H	H	Cl	H		K	$-\text{C}_2\text{H}_4-$
25	Cl	H	H	Cl	H		$\text{NH}_4$	↑
26	Cl	H	H	Cl	H		Na	

第1表 (つづき)

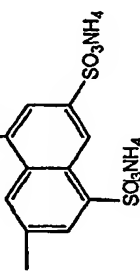
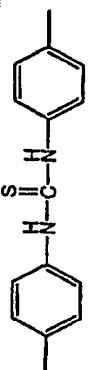
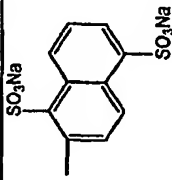
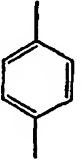
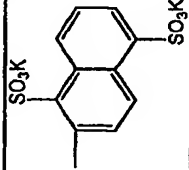
27	Cl	H	Cl	H		Na	
28	Cl	H	Cl	H		Na	
29	Cl	H	Cl	H		Na	
30	Cl	H	Cl	H		Na	
31	Cl	H	Cl	H		Na	
32	Cl	H	Cl	H		Na	
33	Cl	H	Cl	H		Na	

第1表 (つづき)

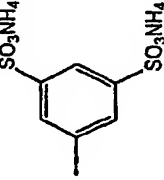
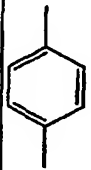


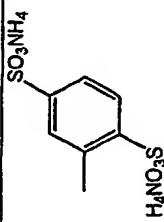



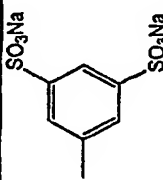

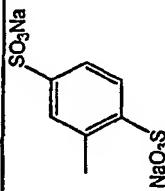

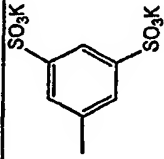

34	Cl	H	H	Cl	↑	Na	
35	Cl	H	H	OH	↑	Na	
36	Cl	H	H	Cl		Na	↑
37	Cl	H	H	Cl		NH <sub>4</sub>	↑
38	Cl	H	H	Cl		Na	
39	Cl	H	H	Cl		NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	↑
40	Cl	H	H	Cl		NH <sub>4</sub>	↑



第1表 (つづき)

41	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	↑	NH <sub>4</sub>	↑
42	OH	H	OH	H	↑	NH <sub>4</sub>	↑
43	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		NH <sub>4</sub>	↑
44	Cl	H	Cl	H	↑	NH <sub>4</sub>	
45	Cl	H	Cl	H		Na	↑
46	Cl	H	Cl	H	↑	Na	
47	Cl	H	Cl	H		K	↑

第1表 (つづき)

48	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>		NH <sub>4</sub>		
49	OH	H	OH	H		NH <sub>4</sub>		
50	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		NH <sub>4</sub>		
51	Cl	H	Cl	H		NH <sub>4</sub>		
52	Cl	H	Cl	H		Na		
53	Cl	H	Cl	H		Na		
54	Cl	H	Cl	H		K		



本発明の水系インクに含有される染料の合成方法は特に限定されるものではないが、例を挙げると、細田豊著「理論製造染料化学 第5版」（昭和43年7月15日、（株）技報堂発行）に記載の方法に準じて合成することができる。

- 5      例えば、第1表中No. 2の染料は、H酸のナトリウム塩を水に溶解させた溶液（pH 6～6.5）を、水に分散させたシアヌルクロライドへ0～2℃で1時間かけて滴下する。生成物は塩化ナトリウムで析出させる。析出した生成物、酢酸ナトリウムを水に加え、2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸の
- 10    ジアゾ化物の溶液を加え、アゾカップリングを行う（カップリング反応は例えば、細田豊著「理論製造染料化学 第5版」に記載の方法に準じて行うことができる）。反応後、炭酸ナトリウムの希薄溶液で中和しナトリウム塩を形成させ、塩化ナトリウムを加えてモノアゾ系染料を析出させる。その後、モノアゾ
- 15    系染料を水に溶解させ、この溶液へ0.5等量の1,3-ジアミノベンゼン-6-スルホン酸ナトリウムの中性水溶液を40～45℃で加えて反応させる。塩化ナトリウムを加えて析出させ、ナトリウム塩の形で第1表中No. 2の染料を合成することができる。

- 20    本発明の水系インクは、各種インク、特にインクジェット記録方式の記録液として有用である。該染料は、そのままでも使用可能であるが、特にインクジェット記録方式の記録液として用いる場合、染料の合成に用いた原料、合成中に生じた中間体や副生成物、または、KCl、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などの無
- 25    機塩等の不純物による記録装置の吐出ノズル部の目詰まりを防止するために、これら不純物を除去、削減する方が好ましい。

この不純物の除去、削減は、例えば、イオン交換樹脂、限外濾過等により行ってもよいが、これらの方法は非常に長時間を要したり、手間、コストがかかるなどの難点がある。本発明の染料の製造方法によれば、合成した染料を水に溶解させて水溶液とした後に、pHを9以上、好ましくは10以上に調整することにより、染料中に含まれる染料の合成に用いた原料、合成中に生じた中間体や副生成物等の不純物を不溶化し濾過により除去できる。このとき、除去効率を上げるため濾過助剤を併用する方がより好ましい。また、無機塩は、染料の水溶液を水溶性有機溶剤と混合して染料を結晶化させ濾過することにより濾液中に除去できる。この際、染料を水に溶解させてから水溶性有機溶剤を添加しても良いし、あるいは、染料の水溶液を水溶性有機溶剤中へ排出することにより結晶化させても良い。染料の合成に用いた原料、合成中に生じた中間体や副生成物等の除去工程と、無機塩の除去工程は、どちらを先に行ってもよいが、好ましくは無機塩の除去工程を後で行う。このようにして得られた染料は、インク使用時のpHにおいて不純物が析出しないことが好ましく、また、無機塩含有量は5%以下であることが好ましく、さらには1%以下であることが好ましく、特に0.5%以下であることが好ましい。これにより、該染料を用いて作製したインクの吐出ノズル部での目詰まりを抑制することができる。

染料の製造、インクの製造に用いる水については特に限定しないが、無機塩、無機イオン、不純物成分が少ない方が望ましく、濾過水、イオン交換水、蒸留水等が好ましい。

染料を水に溶解させる際に使用する水の量は、染料の溶解度、

無機物や有機物の含有量によっても異なるが、通常、染料 1 重量部に対して 1 ~ 100 重量部である。溶解時の温度は、通常、室温で行うが、染料が高濃度の場合や溶解性が低い場合は、加熱して溶解させることができる。この場合の加熱温度は染料が分解しない温度で行うことが好ましい。pH の調整には、酸としては、例えば酢酸、塩酸、硫酸、硝酸等、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等を用いることができるが、これ以外のものでも特に問題はない。

使用する濾過助剤としては、特に限定しないが、例えば、ケイソウ土、オガクズ、アスベスト、紙パルプ、活性炭、セライト、タルク等が挙げられる。

無機塩の除去の際に使用する水溶性有機溶剤の量は、染料水溶液の濃度、染料の溶解度、染料中の不純物の含有量によっても異なり、また、所望する製造後の染料中不純物の含有量によっても異なるが、通常、染料 1 重量部に対して、1 ~ 100 重量部である。水溶性有機溶剤は、染料の溶解性が低いものがよく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル

類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類、2－ピロリドン、N－メチル－2－ピロリドン、N－ビニル－2－ピロリドン、1，  
5 3－ジメチル－2－イミダゾリジノン等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、1－プロパノール、2－プロパノール、1－ブタノール、2－ブタノール等のアルコール類等が挙げられる。好ましいものとしては、アルコール類、多価アルコール類、ケトン  
10 類である。これらの水溶性有機溶剤は単独または複数併用してもよい。

また、無機塩除去のために染料を結晶化させる際、結晶性が低いものについては、精製後の染料の性能を低下させない範囲で、結晶化促進の観点から添加剤を加えることも可能である。

15 本発明の水系インクの主な成分は、染料、水であり、インクの乾燥防止や染料の溶解性を向上させる等の目的で、必要に応じて有機溶剤を含有させる。一般式（A）、一般式（1）一般式（C）または一般式（4）で表される染料は、それぞれ単独で用いてもよいし、複数併用してもよい。その使用量は、用途、  
20 目的、染料の種類、インク組成、インクの印字濃度、不純物含有量にもよるが、水系インク全体に対して、染料は0.5～20重量％であることが好ましく、特に好ましくは1～10重量％であり、有機溶剤は0～80重量％が好ましい範囲である。

また、インクの色相を調整するため、またその他の特性を改良するために、その他の水溶性染料や、インク特性を損なわない程度に、公知の染料や顔料をエマルジョンあるいは微分散状

態に処理したものを添加しても差し支えない。

本発明の水系インクに含有させる水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、  
5 ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール  
10 モノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-  
15 2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は単独または複数併用してもよく、含有量は、0～80重量%、  
20 好ましくは5～50重量%の範囲で使用する。

また、インク特性（例えば耐水性）を向上させるため、インクのpHは8以上が好ましい。

また、耐水性を更に向上させるために、アンモニア等のアミン類とトリエタノールアミン等のヒドロキシアミン類を併用する  
25 ことが好ましい。含有量は、インクに対して0.001～10重量%程度が好ましい。またこれらのアミン類は染料と対イ



オンを形成して用いてもよい。

また、本発明の染料を含有するインクに、尿素、チオ尿素、  
ピウレット、セミカルバジド及びこれら誘導体を併用してもよ  
い。含有量は水系インクに対して0.1～15重量％程度が好  
ましい。

また、本発明の水系インクには、従来使用されている種々の  
添加剤を必要に応じて加えることができる。例えば、紫外線吸  
収剤、酸化防止剤、キレート化剤、水溶性ポリマー、マスキ  
ング剤、防かび剤、防腐剤、粘度調節剤、界面活性剤、表面張力  
調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、近赤外線吸収剤、浸透  
剤等の添加剤が挙げられる。

本発明の水系インクは、染料を、水、有機溶剤、必要に応じ  
て前記で挙げた添加物等とともに溶解させ製造される。このよ  
うに製造された水系インクは、筆記用具等のインクあるいはイ  
ンクジェット記録方式のインクとして、記録特性、保存安定性、  
被記録材への定着性、記録画像の鮮明性、耐光性、耐湿性等に  
優れたものである。特にインクジェット記録方式の記録液とし  
て有用であるが、その他、ボールペン、フェルトペン、万年筆  
等の筆記用具のインクとしても使用される。

## 20 実施例

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は  
以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」  
は重量部を示す。

### 実施例 1

#### 25 <染料の製造>

第1表中No. 46の染料5部を、蒸留水20部に溶解させ

た。この染料水溶液をイソプロピルアルコール 10 部へ排出し、染料を結晶化させ、濾過、乾燥を行い、第 1 表中 No. 46 の染料の精製品 3 部を得た。第 2 表に、染料の分析値を示す。その結果、NaCl などの無機塩の含有率が低減され、簡便な製造・精製工程によって使用可能な染料となった。

第 2 表

	NaCl の含有率 (%)
精製前の第 1 表中 No. 46 の染料	15.5
精製後の第 1 表中 No. 46 の染料	0.8

### <インクの調製>

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径 0.45 ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

### <インクの組成>

精製後の第 1 表中 No. 46 の染料	3 部
ジエチレングリコール	30 部
N-メチル-2-ピロリドン	10 部
イオン交換水	57 部

### <特性の評価>

上記で調製したインクを用い、ピエゾ方式インクジェットプリンター用インクカートリッジに充填し、同方式プリンターにより印字及び画像記録を行い、下記の項目について試験を行った。その結果、(A) 画像評価；◎、(B) 耐湿性評価；◎、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；○、



2 4 時間放置したのち記録画像のエッジ部で色素のブリードあり ; ×

(C) 耐光性評価

キセノンフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、照射  
5 前と100時間照射した後の印字濃度（OD値）を反射濃度計（マクベス社製）を用いて測定し、ODを比較して耐光性評価を行った。

$$OD = (\text{照射後のOD値}) / (\text{照射前のOD値}) \times 100 (\%)$$

10 [評価基準]

ODが100%～80%以上 ; ◎

ODが80%未満～70%以上 ; ○

ODが70%未満～50%以上 ; △

ODが50%未満 ; ×

15 (D) インクの保存安定性評価

40℃で保存後のインクの状態を目視にて観察した。

[評価基準]

3ヶ月後不溶解物なし ; ◎

1ヶ月後不溶解物なし、3ヶ月後不溶解物あるが使用に  
20 は問題なし ; ○

1ヶ月後不溶解物あるが使用には問題なし、3ヶ月後不溶解物あり使用に問題あり ; △

1ヶ月後不溶解物あり使用に問題あり ; ×

(E) プリンターノズルの状態評価

25 ピエゾ方式インクジェットプリンターでの印字後の、ノズルの状態を目視にて観察した。

## 〔評価基準〕

異常なし ; ○

付着物が見られるが使用には問題なし ; △

付着物あり ; ×

## 5 実施例 2

## ＜染料の製造＞

第 1 表中 N o . 3 0 の染料 5 部を、蒸留水 2 0 部に溶解させた。この染料水溶液へアセトン 1 0 部を滴下し、染料を結晶化させ、濾過、乾燥を行い、第 1 表中 N o . 3 0 の染料の精製品  
 10 3 部を得た。第 3 表に、染料の分析値を示す。その結果、N a C l などの無機塩の含有率が低減され、簡便な製造・精製工程によって使用可能な染料となった。

第 3 表

	N a C l の含有率 (%)
精製前の第 1 表中 N o . 3 0 の染料	1 0 . 4
精製後の第 1 表中 N o . 3 0 の染料	0 . 5

## 15 ＜インクの調製＞

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径 0 . 4 5 ミクロンのメンブランフィルターで濾過してインクを調製した。

## ＜インクの組成＞

20 精製後の第 1 表中 N o . 3 0 の染料 3 部  
 トリエチルアミン 1 部  
 ジエチレングリコール 3 0 部

N－メチル－2－ピロリドン

10部

イオン交換水

56部

<特性の評価>

実施例1に記載の方法で、上記インクを用い特性の評価を行  
5 った。

その結果、(A)画像評価；◎、(B)耐湿性評価；◎、(C)  
耐光性評価；◎、(D)インクの保存安定性評価；○、(E)  
プリンターノズルの状態評価；○と良好であった。

これに対して、製造前の無機塩類を多量に含有した染料を使  
10 用して同様にインクを調製し、同様に評価を行った。その結果、  
(A)画像評価；○、(B)耐湿性評価；◎、(C)耐光性評  
価；◎、(D)インクの保存安定性評価；△、(E)プリンタ  
ーノズルの状態評価；×であった。

なお、本願の簡便な製造方法で無機塩類を低減させた染料を  
15 含んだインクは、特にインクジェット用の記録液に使用すると  
き、インクの保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性  
に優れていた。

実施例3～37

第1表の染料を用い、実施例1に記載の方法で、染料の製造  
20 及びインクの調製を行った。その結果を、第4表に示す。

第 4 表

実施例	染料 N O .	特性評価				
		A	B	C	D	E
3	1	◎	◎	◎	○	○
4	2	◎	◎	◎	○	○
5	3	◎	○	◎	○	○
6	4	◎	◎	◎	○	○
7	5	◎	○	◎	◎	○
8	6	◎	◎	◎	○	○
9	7	◎	◎	◎	○	○
10	8	◎	◎	◎	○	○
11	9	◎	◎	◎	○	○
12	10	◎	◎	◎	○	○
13	11	◎	○	◎	○	○
14	12	◎	○	◎	○	○
15	14	◎	◎	◎	◎	○
16	16	◎	◎	◎	○	○
17	20	◎	◎	◎	○	○
18	21	◎	○	◎	○	○
19	22	◎	○	◎	○	○
20	25	◎	◎	◎	○	○
21	26	◎	◎	◎	○	○
22	28	◎	◎	◎	○	○
23	29	◎	◎	◎	◎	○
24	31	◎	◎	◎	○	○
25	32	◎	◎	◎	○	○
26	33	◎	◎	◎	○	○
27	34	◎	◎	◎	○	○
28	35	◎	○	◎	○	○
29	36	◎	◎	◎	○	○
30	37	◎	◎	◎	○	○
31	38	◎	◎	◎	○	○
32	39	◎	◎	◎	○	○
33	40	◎	◎	◎	○	○
34	42	◎	○	◎	○	○
35	43	◎	◎	◎	◎	○
36	44	◎	◎	◎	○	○
37	45	◎	◎	◎	○	○

## 実施例 3 8

## &lt;染料の製造&gt;

第 1 表中 N o . 4 6 の染料 5 部を、蒸留水 2 0 部に溶解させた。この染料水溶液を攪拌しながら 1 0 % - 水酸化ナトリウム  
 5 水溶液を p H が 1 0 になるまで加えた。1 時間攪拌した後、活性炭 2 部を加え、更に 1 時間攪拌した。その後、N o . 5 C の濾紙で濾過を行い、濾液をイソプロピルアルコール 1 0 部へ排出し、染料を結晶化させ、濾過、乾燥を行い、第 1 表中 N o .  
 4 6 の染料の精製品 3 部を得た。第 5 表に、染料の分析値を示  
 10 す。その結果、N a C l などの無機塩の含有率が低減され、また、染料の合成に用いた原料、合成中に生じた中間体や副生成物等の不純物も除去され、簡便な製造・精製工程によって使用可能な染料となった。

第 5 表

	N a C l の含有率 (%)
精製前の第 1 表中 N o . 4 6 の染料	1 5 . 5
精製後の第 1 表中 N o . 4 6 の染料	0 . 7

15

## &lt;インクの調製&gt;

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径 0 . 4 5 ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

## 20 &lt;インクの組成&gt;

精製後の第 1 表中 N o . 4 6 の染料	3 部
ジエチレングリコール	3 0 部



N－メチル－2－ピロリドン	10部
イオン交換水	57部

### <特性の評価>

実施例1に記載の方法で、上記インクを用い特性の評価を行  
5 った。その結果、(A)画像評価；◎、(B)耐湿性評価；◎、  
(C)耐光性評価；◎、(D)インクの保存安定性評価；◎、  
(E)プリンターノズルの状態評価；○と良好であった。

これに対して、製造前の原料、中間体、副生成物、無機塩類  
を多量に含有した染料を使用して同様にインクを調製し、同様  
10 に評価を行った。その結果、(A)画像評価；○、(B)耐湿  
性評価；◎、(C)耐光性評価；◎、(D)インクの保存安定  
性評価；△、(E)プリンターノズルの状態評価；×であった。

なお、本願の簡便な製造方法で製造した染料を含んだインク  
は、特にインクジェット用の記録液に使用するとき、インクの  
15 保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性に優れていた。

### 実施例39

### <染料の製造>

第1表中No. 46の染料5部を、蒸留水20部に溶解させ  
た。この染料水溶液を攪拌しながら10％水酸化ナトリウム  
20 水溶液をpHが10になるまで加えた。1時間攪拌した後、セ  
ライト2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、No. 5C  
の濾紙で濾過を行い、濾液をイソプロピルアルコール10部へ  
排出し、染料を結晶化させ、濾過、乾燥を行い、第1表中No.  
46の染料の精製品3部を得た。第6表に、染料の分析値を示  
25 す。その結果、NaClなどの無機塩の含有率が低減され、ま  
た、染料の合成に用いた原料、合成中に生じた中間体や副生成

物等の不純物も除去され、簡便な製造・精製工程によって使用可能な染料となった。

第 6 表

	NaCl の含有率 (%)
精製前の第 1 表中 No. 46 の染料	15.5
精製後の第 1 表中 No. 46 の染料	0.6

### 5 <インクの調製>

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径 0.45 ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

### <インクの組成>

10	精製後の第 1 表中 No. 46 の染料	3 部
	ジエチレングリコール	30 部
	N-メチル-2-ピロリドン	10 部
	イオン交換水	57 部

### <特性の評価>

- 15 実施例 1 に記載の方法で、上記インクを用い特性の評価を行った。その結果、(A) 画像評価；◎、(B) 耐湿性評価；◎、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；◎、(E) プリンターノズルの状態評価；○と良好であった。

- 20 これに対して、製造前の原料、中間体、副生成物、無機塩類を多量に含有した染料を使用して同様にインクを調製し、同様に評価を行った。その結果、(A) 画像評価；○、(B) 耐湿性評価；◎、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定

性評価；△、（E）プリンターノズルの状態評価；×であった。

なお、本願の簡便な製造方法で製造した染料を含んだインクは、特にインクジェット用の記録液に使用するとき、インクの保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性に優れていた。

#### 5 実施例 40

##### <染料の製造>

第1表中No. 30の染料5部を、蒸留水20部に溶解させた。この染料水溶液を攪拌しながら10％水酸化ナトリウム水溶液をpHが10になるまで加えた。1時間攪拌した後、ケイソウ土2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、No. 5Cの濾紙で濾過を行い、濾液へアセトン10部を滴下し、染料を結晶化させ、濾過、乾燥を行い、第1表中No. 30の染料の精製品3部を得た。第7表に、染料の分析値を示す。その結果、NaClなどの無機塩の含有率が低減され、また、染料の合成に用いた原料、合成中に生じた中間体や副生成物等の不純物も除去され、簡便な製造・精製工程によって使用可能な染料となった。

第7表

	NaClの含有率(%)
精製前の第1表中No. 30の染料	10.4
精製後の第1表中No. 30の染料	0.5

#### 20 <インクの調製>

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径0.45ミクロンのメンブランフィルターで濾過してインク

を調製した。

#### <インクの組成>

	精製後の第1表中染料No. 30の染料	3部
	トリエチルアミン	1部
5	ジエチレングリコール	30部
	N-メチル-2-ピロリドン	10部
	イオン交換水	56部

#### <特性の評価>

実施例1に記載の方法で、上記インクを用い特性の評価を行った。その結果、(A)画像評価；◎、(B)耐湿性評価；◎、  
10 (C)耐光性評価；◎、(D)インクの保存安定性評価；◎、  
(E)プリンターノズルの状態評価；○と良好であった。

これに対して、製造前の原料、中間体、副生成物、無機塩類を多量に含有した染料を使用して同様にインクを調製し、同様  
15 に評価を行った。その結果、(A)画像評価；○、(B)耐湿性評価；◎、(C)耐光性評価；◎、(D)インクの保存安定性評価；△、(E)プリンターノズルの状態評価；×であった。

なお、本願の簡便な製造方法で製造した染料を含んだインクは、特にインクジェット用の記録液に使用するとき、インクの  
20 保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性に優れていた。

#### 実施例41

#### <染料の製造>

第1表中No. 30の染料5部を、蒸留水20部に溶解させた。この染料水溶液を攪拌しながら10%-水酸化ナトリウム  
25 水溶液をpHが10になるまで加えた。1時間攪拌した後、ケイソウ土2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、No. 5

C の濾紙で濾過を行い、およそ 20 % 濃度の染料水溶液を得た。その結果、染料の合成に用いた原料、合成中に生じた中間体や副生成物等の不純物が除去され、簡便な製造・精製工程によって使用可能な染料となった。

5    <インクの調製>

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径 0.45 ミクロンのメンブランフィルターで濾過してインクを調製した。

<インクの組成>

10	精製後の第 1 表中 No. 30 の 20 % 水溶液	15 部
	トリエチルアミン	1 部
	ジエチレングリコール	30 部
	N-メチル-2-ピロリドン	10 部
	イオン交換水	44 部

15    <特性の評価>

実施例 1 に記載の方法で、上記インクを用い特性の評価を行った。その結果、(A) 画像評価 ; ◎、(B) 耐湿性評価 ; ◎、(C) 耐光性評価 ; ◎、(D) インクの保存安定性評価 ; ○、(E) プリンターノズルの状態評価 ; ○と良好であった。

20    これに対して、製造前の原料、中間体、副生成物、無機塩類を多量に含有した染料を使用して同様にインクを調製し、同様に評価を行った。その結果、(A) 画像評価 ; ○、(B) 耐湿性評価 ; ◎、(C) 耐光性評価 ; ◎、(D) インクの保存安定性評価 ; △、(E) プリンターノズルの状態評価 ; ×であった。

25    なお、本願の簡便な製造方法で製造した染料を含んだインクは、特にインクジェット用の記録液に使用するとき、インクの

保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性に優れていた。

#### 実施例 4 2 ～ 7 0

第 1 表の染料を用い、実施例 3 8 に記載の方法で、染料の製造及びインクの調製を行った。その結果を、第 8 表に示す。

第 8 表

実施例	染料 N O .	特性評価				
		A	B	C	D	E
4 2	1	◎	◎	◎	◎	○
4 3	2	◎	◎	◎	◎	○
4 4	3	◎	◎	◎	◎	○
4 5	4	◎	○	◎	◎	○
4 6	5	◎	○	◎	◎	○
4 7	7	◎	◎	◎	◎	○
4 8	8	◎	◎	◎	◎	○
4 9	9	◎	◎	◎	◎	○
5 0	1 0	◎	◎	◎	◎	○
5 1	1 1	◎	○	◎	◎	○
5 2	1 2	◎	○	◎	◎	○
5 3	1 4	◎	◎	◎	◎	○
5 4	1 6	◎	◎	◎	◎	○
5 5	2 0	◎	◎	◎	◎	○
5 6	2 5	◎	◎	◎	◎	○
5 7	2 8	◎	◎	◎	◎	○
5 8	2 9	◎	◎	◎	◎	○
5 9	3 1	◎	◎	◎	◎	○
6 0	3 2	◎	◎	◎	◎	○
6 1	3 3	◎	◎	◎	◎	○
6 2	3 5	◎	○	◎	◎	○
6 3	3 6	◎	◎	◎	◎	○
6 4	3 7	◎	◎	◎	◎	○
6 5	3 8	◎	◎	◎	◎	○
6 6	3 9	◎	◎	◎	◎	○
6 7	4 0	◎	◎	◎	◎	○
6 8	4 2	◎	○	◎	◎	○
6 9	4 3	◎	◎	◎	◎	○
7 0	4 5	◎	◎	◎	◎	○

## 実施例 7 1

## &lt;インクの調製&gt;

実施例 1 で製造した精製後の第 1 表中 N o . 4 6 の染料と、  
実施例 2 で製造した精製後の第 1 表中 N o . 3 0 の染料を用い、  
5 下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径  
0 . 4 5 ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調  
製した。

## &lt;インクの組成&gt;

	精製後の第 1 表中 N o . 4 6 の染料	1 . 5 部
10	精製後の第 1 表中 N o . 3 0 の染料	1 . 5 部
	ジエチレングリコール	3 0 部
	N - メチル - 2 - ピロリドン	1 0 部
	イオン交換水	5 7 部

## &lt;特性の評価&gt;

15 実施例 1 に記載の方法で上記インクを用い、特性の評価を行  
った。その結果、(A) 画像評価 ; ◎、(B) 耐湿性評価 ; ◎、  
(C) 耐光性評価 ; ◎、(D) インクの保存安定性評価 ; ○、  
(E) プリンターノズルの状態評価 ; ○と良好であった。

これに対して、製造前の無機塩類を多量に含有した精製前の  
20 第 1 表中の N o . 3 0 および N o . 4 6 の染料を使用した以外  
は上記と同様の組成で混合した染料を使用してインクを調製し、  
同様に評価を行った。その結果、(A) 画像評価 ; ○、(B)  
耐湿性評価 ; ◎、(C) 耐光性評価 ; ◎、(D) インクの保存  
安定性評価 ; △、(E) プリンターノズルの状態評価 ; ×であ  
25 った。

なお、本発明の簡便な製造方法で無機塩類を低減させた染料



を含んだインクは、特にインクジェット用の記録液に使用するとき、インクの保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性に優れていた。

- 5      なお、J I S   Z - 8 7 2 9 に基づき色調を評価したところ、  
第 1 表中の N o . 4 6 または N o . 3 0 の染料のみからなるインクと比較していずれも微妙に異なる色調を有していた。

#### 実施例 7 2

##### <インクの調製>

- 10      実施例 3 9 で製造した精製後の第 1 表中 N o . 4 6 の染料と、  
実施例 4 0 で製造した精製後の第 1 表中 N o . 3 0 の染料を用い、下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径 0 . 4 5 ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

##### <インクの組成>

- |                                  |         |
|----------------------------------|---------|
| 15      精製後の第 1 表中 N o . 4 6 の染料 | 1 . 5 部 |
| 精製後の第 1 表中 N o . 3 0 の染料         | 1 . 5 部 |
| ジエチレングリコール                       | 3 0 部   |
| N - メチル - 2 - ピロリドン              | 1 0 部   |
| イオン交換水                           | 5 7 部   |

##### 20      <特性の評価>

実施例 1 に記載の方法で上記インクを用い、特性の評価を行った。その結果、(A) 画像評価 ; ◎、(B) 耐湿性評価 ; ◎、(C) 耐光性評価 ; ◎、(D) インクの保存安定性評価 ; ◎、(E) プリンターノズルの状態評価 ; ○と良好であった。

- 25      これに対して、製造前の無機塩類を多量に含有した精製前の第 1 表中の N o . 3 0 および N o . 4 6 の染料を使用した以外

は上記と同様の組成で混合した染料を使用してインクを調製し、同様に評価を行った。その結果、(A) 画像評価；○、(B) 耐湿性評価；◎、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；△、(E) プリンターノズルの状態評価；×であった。

なお、本発明の簡便な製造方法で製造した染料を含んだインクは、特にインクジェット用の記録液に使用するとき、インクの保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性に優れていた。

10      なお、J I S    Z - 8 7 2 9 に基づき色調を評価したところ、第 1 表中 N o .    4 6 または N o .    3 0 の染料のみからなるインクと比較していずれも微妙に異なる色調を有していた。

#### 比較例 1

##### <染料の有機溶剤による製造>

15      第 1 表中 N o .    4 6 の染料を使用し、無機塩除去方法である有機溶剤に溶解させ、無機塩等を低減させる方法で製造した。第 1 表中 N o .    4 6 の染料 5 部を N ,    N - ジメチルホルムアミド 5 0 部を加えたが、染料が溶解せず、分散した状態のものをろ別し、乾燥した。第 1 0 表に、染料の分析値を示す。その結果、  
20      N a C l などの無機塩の含有率が低減されず、また、染料の合成に用いた原料、合成中に生じた中間体や副生成物等の不純物も低減できず、本発明の簡便な製造方法では製造できなかった。

#### 第 1 0 表

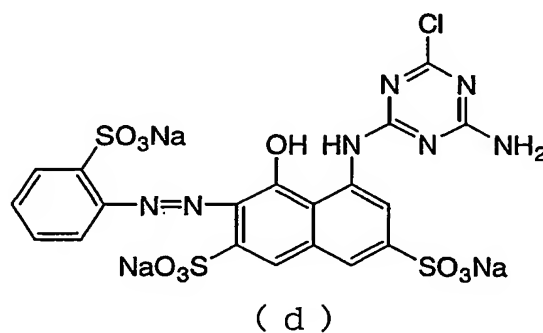
	NaClの含有率 (%)
精製前の第1表中No. 46の染料	15.5
精製後の第1表中No. 46の染料	15.4

また、その他の有機溶剤を用い、溶解テストを実施したが、N, N-ジメチルホルムアミドを使用した時と同様に溶解しなかった。これは、該染料は水溶解性が高いが、有機溶剤に対する溶解性が殆どない性質を有しているためで、一般的な方法である有機溶剤に溶解させて、無機塩を除去する方法は不可能であった。

#### 比較例 2

##### <染料の有機溶剤による製造>

式(d)で表される染料5部をN, N-ジメチルホルムアミド50部を加え溶解させた。不溶物をろ別し、乾燥を行った。その結果、有機溶剤で精製された染料2部を得た。第11表に、染料の分析値を示す。その結果、NaClなどの無機塩の含有率が低減された。



第 1 1 表

	N a C l の含有率 (%)
精製前の式(d)の染料	20.5
精製後の式(d)の染料	3.5

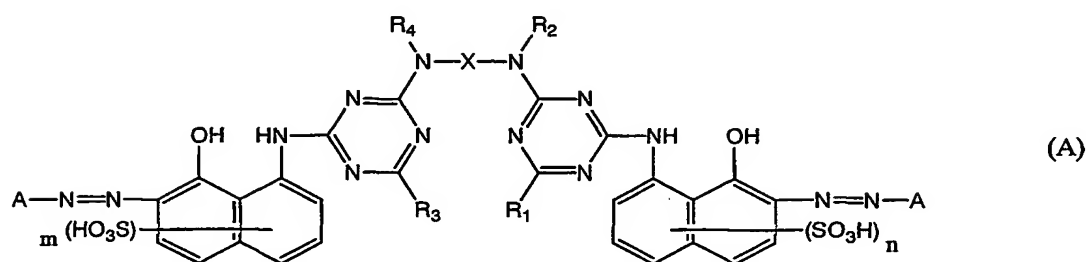
上記で製造された精製後の式(d)の染料5部を用い、実施例1のインクの調製方法に従いインクを調製し同様に特性評価を行った。その結果、(A)画像評価；○、(B)耐湿性評価×、  
5 (C)耐光性評価；△、(D)インクの保存安定性評価；○、  
(E)プリンターノズルの状態評価；△となり、本発明の水系インクに比べ、著しく悪かった。

#### 産業上の利用可能性

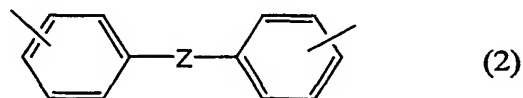
本発明の簡便な製造方法によって製造された染料を含有する  
10 水系インクは、耐光性、耐湿性、保存安定性に優れた性能を示す。インクジェット記録方式の記録液として使用する場合、無機塩類の含有量を極力抑えること、および、合成中に生じた中間体や副生成物等の不純物も低減することが重要となるが、本発明の製造方法により簡便かつ効果的に達成できる。その結果、  
15 プリンターヘッドの目詰まりがなく、高品位で滲みのない画像形成が可能となり、記録画像も、耐光性、耐湿性、保存安定性に優れた特性を有する水系インクを提供することができる。

## 請求の範囲

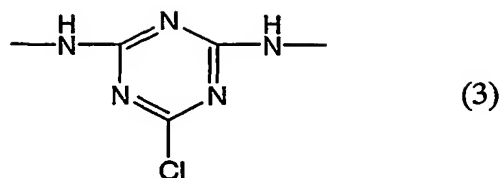
1. 色素および水性媒体を主成分として含有する水性インクにおいて、色素として一般式（A）で表される染料またはその塩を少なくとも一種含有してなるインクジェット記録用水系インク。



- 〔式中、 $R_1$ 、 $R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_2$ 、 $R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよいアラルキル基を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基（該フェニル基またはナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）を示し、 $X$ はアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、または一般式（2）



- （式中、 $Z$ は、 $-CO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCSNH-$ 、または式（3）



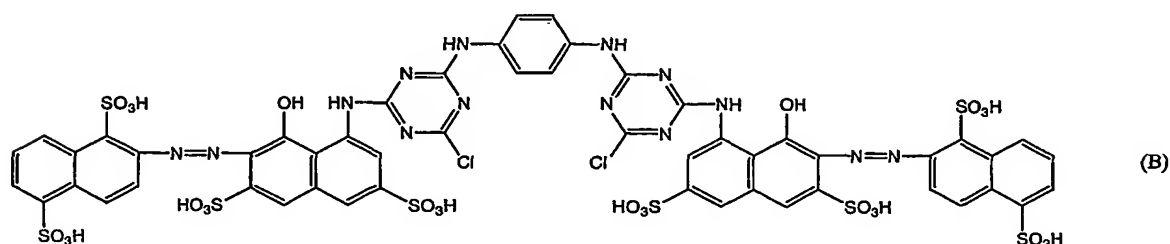
を表す。) で表される 2 個の連結基 (これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、またはスルホン酸基で置換されていてもよい) を表し、また、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に 1 ~ 4 の整数を示す。]

5 2. 一般式 (A) において、 $R_1$ 、 $R_3$  のうちの少なくとも一つがハロゲン原子である請求の範囲第 1 項記載のインクジェット記録用水系インク。

3. 一般式 (A) において、 $X$  が置換されていてもよいフェニレン基である請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のインクジェット記録用水系インク。

4. 一般式 (A) において、 $A$  がナフチル基 (該ナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい) である請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用水系インク。

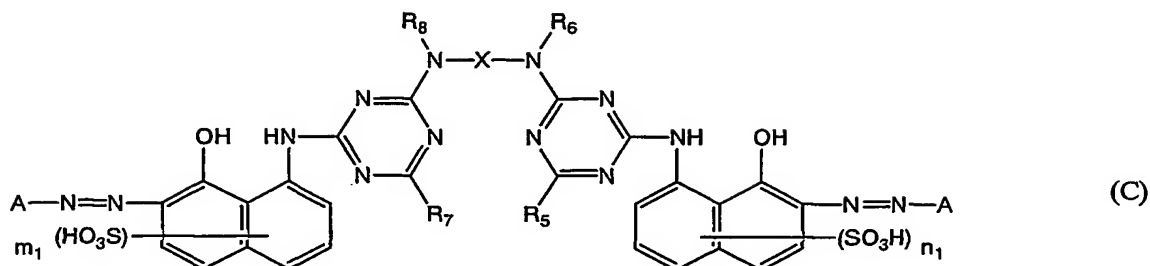
5. 染料が、式 (B)



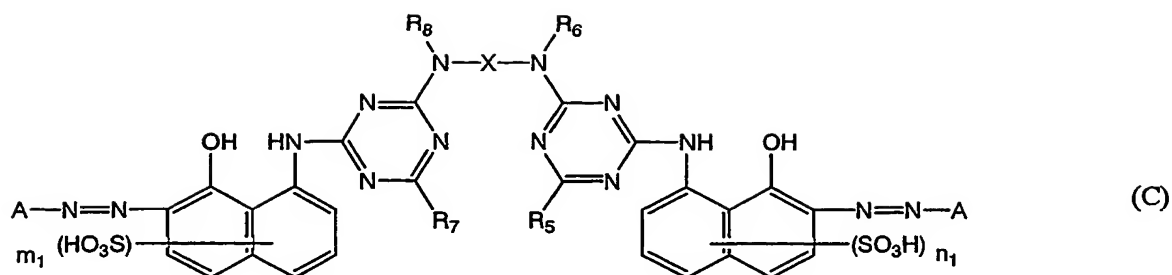
20 で表される染料またはその塩である請求の範囲第 1 項記載のイ

ンクジェット記録用水系インク。

6. 染料が、請求の範囲第5項記載の式(B)およびその他一般式(C)



- 5 [式中、 $R_5$ 、 $R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_6$ 、 $R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、またはア
- 10 ラルキル基を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基（該フェニル基またはナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）
- 15 を示し、 $X$ は2価の連結基を示し、また、 $m_1$ 、 $n_1$ はそれぞれ独立に1～4の整数を示す。]で表される染料またはその塩の少なくとも1種を含有するインクジェット記録用水系インク。
7. 一般式(C)で表される染料またはその塩を水に溶解し、その水溶液のpHを9以上に調整して生成する不溶物を除去す
- 20 ることを特徴とする染料の製造方法。



〔式中、 $R_5$ 、 $R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、またはハロゲン原子を示し、 $R_6$ 、 $R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、またはアラルキル基を示し、 $A$ はフェニル基またはナフチル基（該フェニル基またはナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）を示し、 $X$ は2価の連結基を示し、また、 $m_1$ 、 $n_1$ はそれぞれ独立に1～4の整数を示す。〕

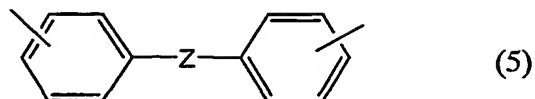
8. 請求の範囲第7項記載の一般式（C）で表される染料またはその塩を水に溶解させて水溶液とした後に、水溶性有機溶剤と混合して染料を結晶化させることを特徴とする染料の製造方法。

9. 請求の範囲第7項記載の一般式（C）で表される染料またはその塩を水に溶解し、その水溶液のpHを9以上に調整して生成する不溶物を除去した水溶液を、水溶性有機溶剤と混合して染料を結晶化させることを特徴とする染料の製造方法。

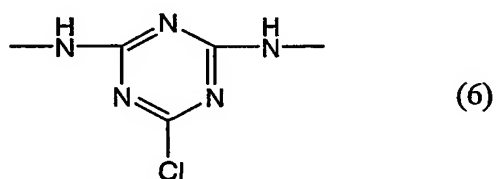
10. 一般式（C）において、 $X$ が、アルキレン基、フェニレ



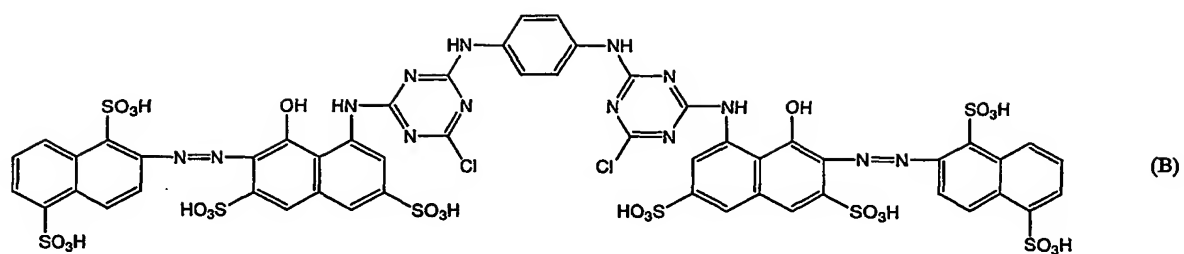
ン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、または一般式(5)



〔式中、Zは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCSNH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、または式(6)



- 5 を表す。〕で表される2価の連結基(これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、またはスルホン酸基で置換されていてもよい)である請求の範囲第7項～第9項のいずれか1項に記載の染料の製造方法。
- 10 11. 一般式(C)において、Xが置換されていてもよいフェニレン基である請求の範囲第7項～第9項のいずれか1項に記載の染料の製造方法。
- 15 12. 一般式(C)において、Aがナフチル基(該ナフチル基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい)である請求の範囲第7項～第9項のいずれか1項に記載の染料の製造方法。
13. 染料が、式(B)



で表される染料またはその塩である請求の範囲第7項～第9項のいずれか1項に記載の染料の製造方法。

- 1 4. 請求の範囲第7項～第13項のいずれか1項に記載の製造方法により製造された染料を少なくとも一種含有することを
- 5 特徴とするインクジェット記録用水系インク。